

Kumulierte Ylide, I

Darstellung des (2,2-Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphorans und seine Umsetzung mit Fluorenon¹⁾

Hans-Jürgen Bestmann*, Rolf W. Saalfrank und James P. Snyder

Lehrstuhl II des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestraße 42

Eingegangen am 24. April 1973

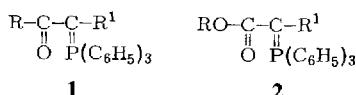
Die Umsetzung des ($\text{Äthoxycarbonylmethylen}$)triphenylphosphorans (**3**) mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat ergibt durch *O*-Alkylierung das (2,2-Diäthoxyvinyl)triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat (**6**), das unter geeigneten Bedingungen als Alkylierungsmittel reagieren kann. Durch Einwirkung von Natriumamid auf **6** erhält man das (2,2-Diäthoxy-vinyliden)triphenylphosphoran (**9**), das mit Fluoren zum sofort dimerisierenden Fluoren-ylideneketenacetal **13** reagiert. Dem Dimeren konnte aufgrund von Abbaureaktionen die Struktur **14** zugeordnet werden.

Cumulated Ylides. I

Synthesis of (2,2-Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane and its Reaction with Fluorenone¹⁾

(Ethoxycarbonylmethylene)triphenylphosphorane (**3**) reacts with triethyloxonium tetrafluoroborate by *O*-alkylation to give (2,2-diethoxyvinyl)triphenylphosphonium tetrafluoroborate (**6**), which under appropriate conditions can act as an alkylating agent. Treatment of **6** with sodium amide yields (2,2-diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane (**9**), which with fluorenone affords the immediately dimerizing fluorenylideneketene acetal **13**. Degradation experiments show that the dimer has the structure **14**.

Während (Acylalkylen)triphenylphosphorane **1** wegen ihres ambidenten Charakters von Alkylhalogeniden sowohl *O*- als auch *C*-alkyliert werden können²⁾, führen analoge Umsetzungen mit (Alkoxy carbonyl)triphenylphosphoranen **2** nur zu *C*-Alkylierungsprodukten³⁾.



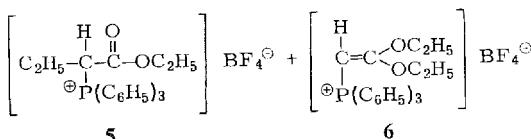
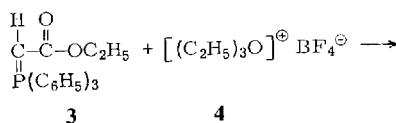
¹⁾ Vgl. Teile der vorläufigen Mitteilungen: ^{1a)} H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, Angew. Chem. **81**, 227 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 216 (1969). — ^{1b)} H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Angew. Chem. **82**, 359 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 367 (1970).

²⁾ Literaturzusammenstellung vgl. H. J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung, Liebigs Ann. Chem. **706**, 68 (1967).

³⁾ H. J. Bestmann und H. Schulz, Chem. Ber. **95**, 2921 (1962); H. J. Bestmann, H. Schulz und F. Seng, ebenda **96**, 465 (1962).

In der Reaktion von **2** mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat (**4**) fanden wir eine Möglichkeit, auch die *O*-Alkylierung von **2** zu erreichen^{1a)}. In dieser Arbeit berichten wir über die Umsetzung des (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphorans (**3**) mit **4** und Folgereaktionen.

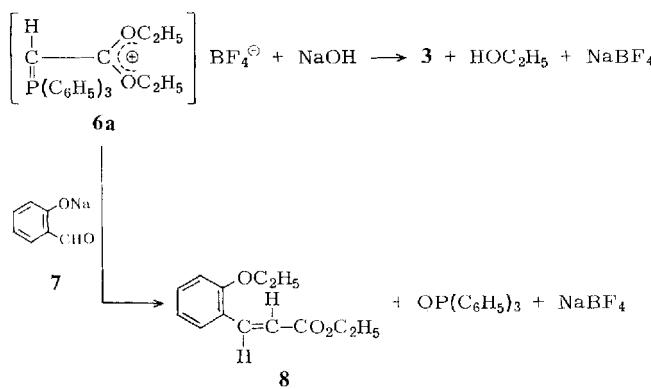
Setzt man das Ylid **3** mit dem Alkylierungsmittel **4** um, so findet nebeneinander eine C-Alkylierung zu **5** und die gewünschte *O*-Alkylierung zum (2,2-Diäthoxyvinyl)-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**6**) statt.



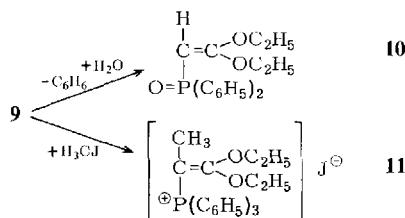
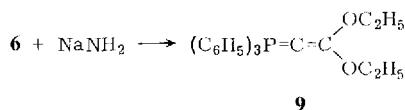
Die Trennung von **5** und **6** gelingt mittels 10 proz. Natriumcarbonatlösung, die **5** zum korrespondierenden Ylid deprotoniert, das in Benzol löslich ist, während **6** ungelöst bleibt (Ausb. an **6** 68%).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **6** erscheinen die Signale der zum Triphenylphosphinrest *Z*-ständigen Äthoxygruppe wegen der Abschirmung durch die Phenylringe bei höherem Feld [$\tau = 9.26$ (t, 3 H, CH₃); 5.95 (q, 2 H, CH₂)] als die Signale der *E*-ständigen Gruppe [$\tau = 8.51$ (t, 3 H, CH₃); 5.52 (q, 2 H, CH₂)].

Behandelt man **6** mit verdünnter wäßriger Natronlauge, so erhält man durch Entalkylierung **3** zurück. Dieser Befund kann durch die mesomere Form **6a** von **6** erklärt werden, d.h. **6** sollte als Alkylierungsmittel fungieren können. Diese Annahme wird durch die Reaktion von **6** mit dem Natriumsalz des Salicylaldehyds (**7**) bestätigt, die zum Äthyläther des Cumarsäure-äthylesters (**8**) führt. Es findet hierbei offensichtlich primär eine *O*-Alkylierung von **7** statt, der dann eine *Wittig*-Reaktion mit dem entstandenen **3** folgt.



Setzt man **6** mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak um, so erhält man nach Vertreiben des Ammoniaks, Zugabe von Benzol und anschließendem Filtrieren des Natriumtetrafluoroborates eine gelbe Lösung, aus der sich beim langsamen Abdestillieren des Lösungsmittels gelbe Kristalle des (2,2-Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphorans (**9**) abscheiden⁴⁾.

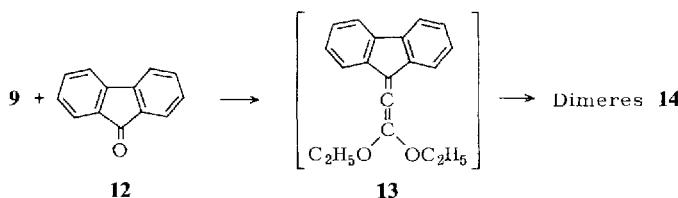


Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** sind die Signale der beiden Äthoxygruppen äquivalent [$\tau = 8.95$ (t, 6 H, CH₃); 5.63 (q, 4 H, CH₂)].

Bei der Hydrolyse von **9** entsteht unter Abspaltung von Benzol das (2,2-Diäthoxyvinyl)diphenylphosphinoxid (**10**)⁵⁾. Mit Methyljodid reagiert **9** zum (2,2-Diäthoxy-1-methylvinyl)triphenylphosphonium-jodid (**11**)⁶⁾.

Von der Verbindung **9** ist zu erwarten, daß sie Cycloadditionen sowohl an der Ylid-CP-Bindung als auch an der CC-Doppelbindung eingehen kann.

Bei der von uns untersuchten Umsetzung von **9** mit Fluoren (12) tritt die erstgenannte Möglichkeit ein. Es findet eine *Wittig*-Reaktion statt, bei der primär das Fluorenylideneketenacetal **13** entsteht, das jedoch sofort zu einer Verbindung **14** vom Schmp. 184°C (Ausb. 65%) dimerisiert.



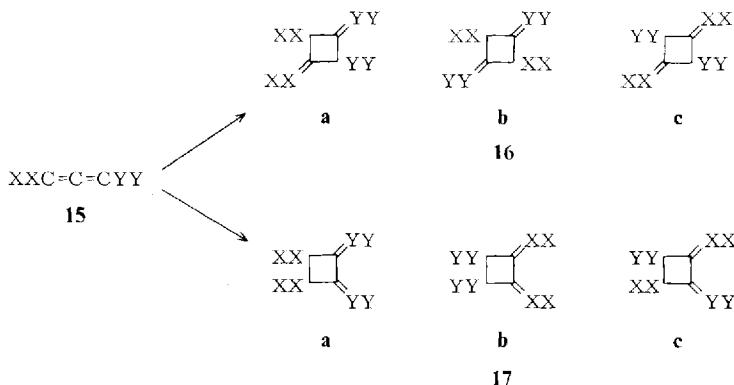
⁴⁾ Über die röntgenographische Kristallstrukturanalyse des Ylids **9** werden wir in einer späteren Arbeit berichten. *H. Burzlaff, U. Voll und H. J. Bestmann*, unveröffentlicht. *U. Voll*, Diplomarbeit, Univ. Erlangen 1972.

⁵⁾ Zur Hydrolyse von Phosphinalkylenen vgl. *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. **77**, 609 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 583 (1965).

⁶⁾ Über die Umsetzung von Yliden mit Halogenverbindungen vgl. *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. **77**, 651 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 645 (1965); *H. J. Bestmann und R. Zimmermann*, Fortschr. Chem. Forsch. **20**, 1 (1971).

Struktur des dimeren Fluorenylideneketenacetals 14

Für die Dimerisierung eines Allens vom Typ **15** gibt es prinzipiell 6 Möglichkeiten, die man in zwei Reihen **16a – c** und **17a – c** einteilen kann.



Der Verbindungstyp **16** wird nach den bisherigen Erfahrungen nur vom unsubstituierten Allen (neben **17**) gebildet^{7,8)}. Bei allen anderen, bisher in ihrer Struktur aufgeklärten Allendimeren handelt es sich um Cyclobutanderivate **17**⁸⁾, wobei die Strukturen **17a** und **b** überwiegen^{8,9)}.

Es war daher von vornherein zu erwarten, daß auch das Dimere **14** der Reihe **17** angehört. Für das dimere Biphenyldiphenylallen wird die Struktur **17a** bzw. **17b** angegeben¹⁰⁾.

Mit $\text{XX} = 2,2'$ -Biphenylylen und $\text{Y} = \text{OC}_2\text{H}_5$ sollten wegen der Symmetrie von **17a** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale für alle 4 Äthoxygruppen identisch sein, während in **17b** von jeweils 2 solcher Gruppierungen gleiche Signale zu erwarten

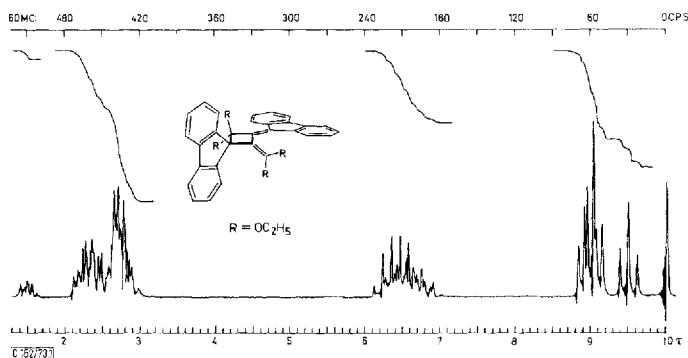


Abb. 1. 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des dimeren Fluorenylideneketenacetals **14** in CDCl_3 , innerer Standard Tetramethylsilan

⁷⁾ K. Griesbaum, Angew. Chem. **78**, 953 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 933 (1965).

⁸⁾ D. R. Taylor, Chem. Rev. **1967**, 317.

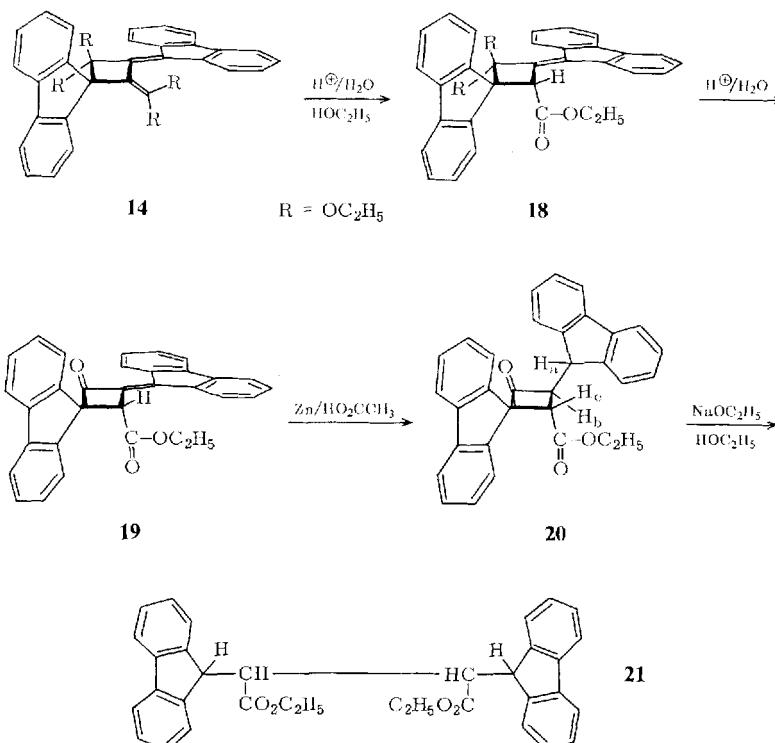
⁹⁾ Eine Ausnahme bildet das 1,1-Difluorallen. W. H. Knoth und D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3873 (1960).

¹⁰⁾ H. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **97**, 2975 (1964).

waren. Die Abb. 1 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14**, in dem 3 Triplets und ein überlagertes Multiplett für die Äthoxygruppen auftreten. Dieser Befund deutet auf das Vorliegen der Struktur **17c = 14** hin. Folgende Abbaureaktionen beweisen diese Annahme.

Behandelt man **14** mit geringen Mengen einer organischen Säure, insbesondere Maleinsäure in 90proz. Äthanol, so wird nur die Ketenacetalgruppe gespalten, während die am Cyclobutanring befindliche Ketalgruppierung erhalten bleibt. Es entsteht der hellgelbe Carbonsäureester **18**, dessen IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1724 cm^{-1} aufweist. Im $^1\text{H-NMR}$ findet man für die 3 CH_3 -Gruppen 3 Triplets bei $\tau = 8.75; 9.03$ und 9.25 . Die diastereotopen Protonen der 3 CH_2 -Gruppen liefern Multipletts bei $\tau = 6.1; 6.7$ und 7.5 . Das Singulett des Protons am Cyclobutanring liegt bei $\tau = 5.55$.

Das in Abb. 1 bei $\tau = 1.48$ liegende Multiplett wird beim Übergang **14 → 18** nach 1.40 und nach Abspaltung der Ketalgruppe nach 1.07 verschoben. Nach Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung tritt in diesem Bereich kein Signal mehr auf.



Wir ordnen daher das erwähnte Multiplett, das 1H entspricht, demjenigen Proton des Fluorenylidensrests zu, das der Ketalgruppe und später der CO-Gruppe im Cyclobutanring am nächsten steht.

Bei Einwirkung von 15proz. Salzsäure auf **18** wird auch die Ketalgruppierung abgespalten. Man erhält den tiefgelben Ketoester **19**. Im IR-Spektrum fällt die Bande der konjugierten CO-Gruppe am Ring mit der der Estercarbonylgruppe bei 1743 cm^{-1} zusammen. $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 5.17$ (s, 1H, CH); 5.93 (q, 2H, CH_2); 9.05 (t, 3H, CH_3).

Die Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung in **19** mit Zink in Eisessig liefert eine einheitliche Verbindung **20**, von der wir annehmen, daß sie in der abgebildeten sterisch günstigsten Form vorliegt. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme steht noch aus. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Triplet der C_2H_5 -Gruppe bei $\tau = 9.55$, während die diastereotopen Protonen der CH_2 -Gruppe ein doppeltes Dublett bei $\tau = 6.55$ hervorrufen; weitere Signale: $\tau = 6.95$ (d, 1H, $J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 9.5\text{ Hz}$, H_a); 4.82 (dd, 1H, $J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 9.5\text{ Hz}$, $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 5\text{ Hz}$, H_b); 5.25 (d, 1H, $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 5\text{ Hz}$, H_c). Im IR-Spektrum erscheinen nunmehr beide CO-Banden getrennt bei 1776 und 1724 cm^{-1} .

20 unterliegt bei Einwirken katalytischer Mengen Natriummethylats in Äthanol einer Ringöffnung¹¹⁾. Dabei bildet sich ein sterisch einheitlicher Difluorenylbernsteinsäure-diäthylester **21**. $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 5.85$ (mc, 4H, CH); 6.45 (q, 4H, CH_2); 9.35 (t, 6H, CH_3).

Da die Struktur von **20** nicht gesichert ist, kann bisher keine Aussage darüber gemacht werden, ob **21** als Racemat- oder Mesoform vorliegt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer C 60 H der Firma JEOL, Tokyo, in CDCl_3 oder C_6D_6 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

1. (*2,2-Diäthoxyvinyl*)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**6**): Zu einer Lösung von 13.3 g Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man in einem Schlenkrohr unter Feuchtigkeitsausschluß, Stickstoffschutz, Eiskühlung und Röhren innerhalb 1 h eine Lösung von 24.4 g ($\text{Äthoxycarbonylmethylen}$)triphenylphosphoran (**3**). Nach 15 min Stehenlassen bei Raumtemp. wird durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat i. Vak. (Badtemp. ca. 30°C) eingedampft. Der harzige Rückstand wird mit 200 ml 10proz. wäßriger Na_2CO_3 -Lösung und 500 ml Benzol kräftig gerührt. Dabei kristallisiert **6** langsam aus, während sich die Benzolphase gelb färbt. Anschließend saugt man ab, wäscht die Kristalle nacheinander mit Wasser und Benzol und trocknet sie 8 h bei $50-60^\circ\text{C}$ i. Vak.; Ausb. 22.0 g (68%), Schmp. 124°C (aus Essigester).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.3$ (mc, 15 aromat. CH); 5.77 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 11\text{ Hz}$, P-CH); 5.52 (q, 2H, CH_2); 5.95 (q, 2H, CH_2); 8.51 (t, 3H, CH_3); 9.26 (t, 3H, CH_3).

$[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}] \text{BF}_4$ (464.3) Ber. C 62.09 H 5.64 Gef. C 61.94 H 5.45

2. Alkalische Spaltung von **6**: 4.6 g des im vorigen Versuch dargestellten Phosphonium-tetrafluoroborats **6** werden mit 20 ml 10proz. wäßriger Natronlauge 1 h bei Raumtemp.

¹¹⁾ *J. J. Beereboom*, *J. Org. Chem.* **30**, 4230 (1965); *L. Ghosez, R. Montaigne und P. Mollet*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 135.

gerührt. Anschließend wird abgesaugt, auf einem Tonteller getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. an (\AA thoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**3**) 3.3 g (94%). Schmp. 117°C (Lit.¹²⁾: 116–117°C).

3. Äthyläther des Cumarsäure-äthylesters (8): Zu einer Lösung von 6.2 g Natriumsalicylaldehyd¹³⁾ in 10 ml absol. Dimethylformamid tropft man unter Stickstoffschutz eine Lösung von 20.0 g **6** in 10 ml Dimethylformamid und kocht 4 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 50 ml Wasser gegossen, die Suspension ausgeäthert, die äther. Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers wird der Rückstand bei 11 Torr und 175–185°C Badtemp. im rotierenden Kugelrohr destilliert. Der Rückstand besteht aus Triphenylphosphinoxid (Ausb. 8.1 g, 67%). Das Destillat wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 5.8 g (62%), Sdp. 171°C/12 Torr (Lit.¹⁴⁾: Sdp. 171–173°C/17 Torr).

¹H-NMR: $\tau = 2.8$ (mc, 4 aromat. CH); 2.05 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz, =CH); 3.52 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz, =CH); 5.79 (q, 2H, CH₂); 5.99 (q, 2H, CH₂); 8.58 (t, 3H, CH₃); 8.70 (t, 3H, CH₃).

C₁₃H₁₆O₃ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 71.07 H 7.33

4. (2,2-Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (9) (Alle Reaktionen werden unter Stickstoffschutz durchgeführt): In einem Schlenkrohr gibt man zu einer aus 1.5 g Natrium hergestellten⁵⁾ Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak unter Röhren (Magnetrührer) 18.0 g (0.04 mol) fein gepulvertes und getrocknetes **6** und lässt das Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen. Der Rückstand wird mit 150 ml absol. Benzol 30 min unter Rückfluß ausgekocht, die erhaltene gelbe Lösung durch eine G-3-Glasfritte filtriert und das Filtrat i. Vak. weitgehend eingeengt. Nach längerem Stehenlassen bei 10°C beginnt das Phosphoran auszukristallisieren. Es kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Ausb. 7.2 g (48%). Schmp. 80–81°C.

¹H-NMR (C₆D₆): $\tau = 2.1$; 2.95 (mc, 15 aromat. CH); 5.63 (q, 4H, CH₂); 8.95 (t, 6H, CH₃).

Die Verbindung ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Für Umsetzungen benutzt man die benzolische Lösung. Die Ausb. an **9** nach der Umsetzung von **6** mit NaNH₂ kann mit 90% angenommen werden.

5. (2,2-Diäthoxyvinyl)diphenylphosphinoxid (10): Zu einer aus 18.0 g Phosphoniumsalz **6** hergestellten benzolischen Lösung des Ylids **9** (Versuch 4) gibt man 10 ml Wasser und röhrt kräftig 15 min. Man trennt die Phasen, trocknet die Benzollösung über wasserfreiem Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 9.1 g (81.1%). Farblose Nadeln vom Schmp. 163–164°C.

¹H-NMR: $\tau = 2.45$ (mc, 10 aromat. CH); 6.18 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, P—CH); 6.05 (q, 2H, CH₂); 6.17 (q, 2H, CH₂); 8.64 (t, 3H, CH₃); 9.22 (t, 3H, CH₃).

C₁₈H₂₁O₃P (316.3) Ber. C 68.35 H 6.69 Gef. C 68.11 H 6.64

6. (2,2-Diäthoxy-1-methylvinyl)triphenylphosphonium-jodid (11): Zu einer aus 18.0 g Phosphoniumsalz **6** hergestellten benzolischen Lösung des Ylids **9** (Versuch 4) gibt man unter Röhren 5.7 g Methyljodid. Nach 15 min saugt man das ausgefallene Phosphoniumjodid **11** ab, das wegen seiner thermischen Instabilität bei Raumtemp. aus Methylenchlorid mit Essigester ausgefällt wird. Ausb. 16.2 g (78%). Schmp. 104–105°C (Zers.).

¹²⁾ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).

¹³⁾ M. Helbig, J. Prakt. Chem. **77**, 364 (1908).

¹⁴⁾ L. Claisen, Ber. Deut. Chem. Ges. **29**, 1006 (1896).

¹H-NMR: $\tau = 2.33$ (mc, 15 aromat. CH); 5.55 (q, 2 H, CH₂); 6.45 (q, 2 H, CH₂); 8.51 (t, 3 H, CH₃); 9.48 (t, 3 H, CH₃); 8.25 (d, 3 H, $^3J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz, P—C—CH₃).

[C₂₅H₂₈O₂P]J (518.4) Ber. C 57.93 H 5.45 Gef. C 57.95 H 5.58

7. *2,2-Diäthoxy-4-(diäthoxymethylen)-3-fluorenylidencyclobutan-1-spiro-9'-fluoren* (**14**): Zu einer aus 18.0 g Phosphoniumsalz **6** hergestellten benzolischen Lösung des Ylids **9** (Versuch 4) gibt man unter Rühren eine Lösung von 7.2 g Fluorenon in 20 ml absol. Benzol. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Methanol digeriert. Der unlösliche Teil wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Tetrahydrofuran/Methanol umkristallisiert. Ausb. 7.3 g (65%). Gelbe Nadeln vom Schmp. 183–184°C.

¹H-NMR: $\tau = 1.48$ (mc, 1 aromat. CH); 2.5 (mc, 15 aromat. CH); 6.5 (mc, 8 H, CH₂); 8.95 (t, 3 H, CH₃); 9.05 (t, 6 H, CH₃); 9.50 (t, 3 H, CH₃). — MS: $m/e = 556$ (M⁺).

C₃₈H₃₆O₄ (556.7) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.82 H 6.50

8. *(4,4-Diäthoxy-3-fluorenylidene-2-cyclobutancarbonsäure-äthylester)-1-spiro-9'-fluoren* (**18**): Ein Gemisch von 5.6 g **14** (Versuch 7), 1 g Maleinsäure, 200 ml Äthanol und 1 ml Wasser wird 30 min unter Rückfluß gekocht. Dabei geht primär alles in Lösung und anschließend fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Man gibt 50 ml Wasser zu, saugt ab und kocht den Filterkuchen mit 300 ml heißem Äthanol aus. Nachdem vom Ungelösten abfiltriert ist, wird das Filtrat auf 0°C abgekühlt und so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis sich die ersten Kristalle abscheiden. Nach 12 h Stehenlassen im Eisschrank erhält man 3.8 g (72%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 172°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 1724 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: $\tau = 1.40$ (mc, 1 aromat. CH); 2.3 und 2.7 (je mc, insgesamt 15 aromat. CH); 5.55 (s, 1 H, Vierring-CH), 6.1; 6.7 und 7.5 (je mc, insgesamt 6 H, CH₂); 8.75; 9.03 und 9.25 (je t, insgesamt 9 H, CH₃). — MS: $m/e = 528$ (M⁺).

C₃₆H₃₂O₄ (528.7) Ber. C 81.80 H 6.10 Gef. C 81.81 H 6.20

9. *(3-Fluorenylidene-4-oxo-2-cyclobutancarbonsäure-äthylester)-1-spiro-9'-fluoren* (**19**): Eine Suspension von 5.6 g **18** (Versuch 8) in einer Mischung von 60 ml Wasser, 20 ml konz. Salzsäure und 20 ml Äthanol wird unter Sieden 3 h gerührt. Anschließend saugt man ab, wäscht mit Wasser und Äthanol und kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Äthanol um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 198°C. Ausb. 4.4 g (96%).

IR (KBr): 1743 cm⁻¹ (zusammengefallene Ester-C=O und konjugierte Vierring-C=O). — ¹H-NMR: $\tau = 1.07$ (mc, 1 aromat. CH); 2.45 (mc, 15 aromat. CH); 5.17 (s, 1 H, Vierring-CH); 5.93 (q, 2 H, CH₂); 9.05 (t, 3 H, CH₃). — MS: $m/e = 454$ (M⁺).

C₃₂H₂₂O₃ (454.5) Ber. C 84.56 H 4.88 Gef. C 84.41 H 4.83

10. */3-(9-Fluorenyl)-4-oxo-2-cyclobutancarbonsäure-äthylester/-1-spiro-9'-fluoren* (**20**): Zu einer siedenden Lösung von 4.5 g **19** (Versuch 9) in 350 ml Eisessig gibt man unter Rühren so lange Zinkstaub in kleinen Portionen zu, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Die heiße Lösung wird filtriert, der Zinkstaub mit 100 ml Eisessig aufgekocht und filtriert. Beide Filtrate vereinigt man und destilliert den Eisessig ab. Der Rückstand wird nach Waschen mit Wasser und Äthanol aus Tetrahydrofuran/Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 226°C. Ausb. 4.1 g (90%).

IR (KBr): 1724 (C=O), 1776 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: $\tau = 2.5$ (mc, 15 aromat. CH); 3.4 (mc, 1 aromat. CH); 4.82 (dd, 1 H, $J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 9.5$ Hz, $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 5$ Hz, CH_b); 5.25 (d, 1 H, $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 5$ Hz, CH_c); 6.95 (d, 1 H, $J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 9.5$ Hz, CH_a); 6.55 (dq, 2 H, CH₂); 9.55 (t, 3 H, CH₃). — MS: $m/e = 456$ (M⁺).

C₃₂H₂₄O₃ (456.5) Ber. C 84.19 H 5.30 Gef. C 84.02 H 5.18

11. *2,3-Di-(9-fluorenyl)bernsteinsäure-diäthylester (21)*: Zu einer Lösung von 0.23 g Natrium in 70 ml absol. Äthanol gibt man unter Rühren 4.56 g **20** (Versuch 10). Nach 3 h setzt man 100 ml Wasser zu, saugt ab, nimmt den Filterkuchen in Methylenechlorid auf und trocknet die Lösung über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Anschließend engt man auf ca. 20 ml ein und gibt langsam Essigester zu. Dabei fallen farblose Nadeln vom Schmp. 116°C aus. Ausb. 4.50 g (89%).

IR (KBr): 1724 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: $\tau = 2.55$ (mc, 16 aromat. CH); 5.85 (mc, 4 H, CH); 6.45 (q, 4 H, CH₂); 9.35 (t, 6 H, CH₃). — MS: *m/e* = 502 (M⁺).

C₃₄H₃₀O₄ (502.6) Bcr. C 81.25 H 6.02 Gef. C 81.16 H 5.90

[162/73]